

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-046140

(43)Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.Cl. C09K 13/06
B24B 37/00
C09K 3/14

(21)Application number : 08-223072 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 06.08.1996 (72)Inventor : KIDO TAKANORI

(54) ABRASIVE COMPOSITION FOR CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an abrasive composition for chemical-mechanical polishing which has such a high polishing rate as to permit effective polishing and can give a finished surface reduced in the formation of corrosion specks and in dishing by mixing a carboxylic acid with an oxidizing agent and water and adjusting the pH of the resulting mixture with an alkali.

SOLUTION: This composition is obtained by mixing a carboxylic acid with an oxidizing agent and water and adjusting the pH of the resulting mixture to 5-9. In the composition, it is desirable that the molecular weight of the carboxylic acid is 100-300. When it is below 100, the polishing rate is so low that there is a risk of forming corrosion specks. When it is above 300, the acid is scarcely water-soluble, so that there is the possibility of failing in attaining the effects of improving a polishing rate and of suppressing the formation of corrosion specks. The oxidizing agent contained has the effects of accelerating the oxidation of a metal and of improving a polishing rate. Adjusting the pH to 5-9 with an alkali enables to suppress the active dissolution of a wiring material, prevent the formation of corrosion specks, and attain a high polishing rate. The composition is desirably used in the production of semiconductor devices.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 4 6 1 4 0

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 2 月 1 7 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09K 13/06	101		C09K 13/06	101
B24B 37/00			B24B 37/00	H
C09K 3/14	550		C09K 3/14	550 D

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 2 2 3 0 7 2

(22) 出願日 平成 8 年 (1 9 9 6) 8 月 6 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 0 0 4

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

(72) 発明者 貴堂 高德

長野県塩尻市大字宗賀 1 昭和電工株式会

社塩尻研究所内

(74) 代理人 弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 化学的機械研磨用研磨組成物

(57) 【要約】

【課題】 高精度面を達成するための化学的機械研磨、特に半導体装置製造における配線層形成のための化学的機械研磨において、高い研磨レートを示し、絶縁膜との選択比が高く、腐食痕やディッシングが少なく、中性を示し、半導体装置特性を劣化させる金属成分を含有せず、特殊で高価な化学試薬が不要で、かつ人体に対して有害な物質を主成分としない化学的機械研磨用研磨組成物を提供する。

【解決手段】 カルボン酸、酸化剤及び水を含む、アルカリにより pH が 5 ～ 9 に調整されてなることを特徴とする化学的機械研磨用研磨組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】カルボン酸、酸化剤及び水を含有し、アルカリにより pH が 5 ～ 9 に調整されてなることを特徴とする化学的機械研磨用研磨組成物。

【請求項 2】アルカリが、アンモニアである請求項 1 記載の化学的機械研磨用研磨組成物。

【請求項 3】カルボン酸が、りんご酸、ニコチン酸、グルコン酸、クエン酸及び酒石酸から選ばれる 1 種以上のカルボン酸又はカルボン酸の組合せである請求項 1 記載の化学的機械研磨用研磨組成物。

【請求項 4】酸化剤が、過酸化水素である請求項 1 記載の化学的機械研磨用研磨組成物。

【請求項 5】化学的機械研磨用研磨組成物に、さらに燐酸を含有せしめてなる請求項 1 記載の化学的機械研磨用研磨組成物。

【請求項 6】化学的機械研磨用研磨組成物に、さらに研磨材粒子を含有せしめてなる請求項 1 記載の化学的機械研磨用研磨組成物。

【請求項 7】研磨材粒子が、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化チタン及び酸化ジルコニウムから選ばれる 1 種以上の研磨材粒子又は研磨材粒子の組合せである請求項 6 記載の化学的機械研磨用研磨組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学的機械研磨用研磨組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、研磨レートが大きく効率的に研磨を行うことができ、腐食痕とディッシングの発生が少なく高精度の仕上げ面を得ることができる、半導体装置製造に好適に適用することができる化学的機械研磨用研磨組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】化学的機械研磨は、一般に高精度の仕上げ面を得るために有効な手法とされている。半導体装置製造の分野においても、半導体装置の集積度向上、多層化にともない、フォトリソグラフィ工程の焦点深度からの要求をはじめとする様々な問題に対処するため、化学的機械研磨技術の導入が提案され、活発な検討がすすめられている。この技術の適用の一態様として、例えば、特公平 6 - 1 0 3 6 8 1 号公報、特開平 6 - 1 3 2 2 8 7 号公報、特開平 7 - 2 3 3 4 8 5 号公報などに開示されるごとく、プロセスウェハ上の絶縁膜に形成された孔や溝に銅などの配線材料を埋め込み、絶縁膜表面より上部に位置する配線材料を研磨除去することで配線層を形成するという手法がある。高精度面を達成するための化学的機械研磨、特に半導体装置製造のための化学的機械研磨においては、被研磨物に与える機械的損傷をできるだけ低くするため、機械的研磨力の小さい、すなわち粒径が小さく軟らかい研磨材粒子を使用することが好ましいとされている。極端な場合には、研磨材粒子を使用せず、研磨材粒子による機械的研磨の寄与をなくすこ

とも検討されている。さらに半導体装置製造において、化学的機械研磨を適用して配線層を形成する手法では、絶縁膜の研磨レートをできるだけ低くすることが望まれており、この意味からも機械的研磨の寄与は小さい方が好ましい。機械的研磨力の小さい研磨組成物が高い研磨レートを示すためには、大きな化学的研磨力を付与することが必須である。しかし、大き過ぎる化学的研磨力は問題である。このことは、例えば、電子材料 1 9 9 6 年 5 月号、8 2 頁からの記事中に、前記配線層形成のための研磨組成物について、次の趣旨の記載がある通りである。すなわち、研磨組成物は、一般に、配線材料（金属）を酸化又はエッチングさせる添加剤と、メカニカルな加工を行う砥粒から構成され、求められる研磨性能としては、絶縁膜（ SiO_2 ）との選択比が高いことや、ディッシング（過剰なエッチング）を起こさないことが挙げられている。銅配線層形成のための研磨組成物も、種々提案されている。これら研磨組成物のほとんどについては、過酸化水素や遷移金属塩をはじめとする公知の酸化剤を含有することが示されている。特公平 6 - 1 0 3 6 8 1 号公報には、研磨材粒子、遷移金属のキレート塩及びこの塩の溶剤からなる研磨組成物が開示されている。特開平 6 - 1 3 2 2 8 7 号公報には、アルミナからなる砥粒を含み、水酸化カリウムを主成分とする pH 3 程度の研磨組成物が開示されている。特開平 6 - 3 1 3 1 6 4 号公報には、水性コロイダルシリカゾル又はゲルの研磨材と過硫酸塩の研磨促進剤からなる研磨組成物が開示されている。特開平 7 - 2 3 3 4 8 5 号公報には、アミノ酢酸及びアミド硫酸から選ばれる少なくとも 1 種の有機酸と酸化剤と水とを含有する研磨組成物が開示されている。特開平 8 - 8 3 7 8 0 号公報には、アミノ酢酸及び／又はアミド硫酸、酸化剤及び水を包含するエッチング剤と、少なくともベンゾトリアゾール又はその誘導体を包含する配線材料表面に保護膜を形成させる化学試薬とを含有する研磨組成物が開示されている。セミコン関西 9 6 U L S I 技術セミナー、講演予稿集、2 - 4 9 ～ 2 - 5 0 頁には、アルミナを有機酸の水溶液中に懸濁させた市販のスラリーと 3 0 % 過酸化水素水溶液を使用直前に混合した pH 3 . 6 ～ 3 . 8 の研磨組成物が記載されている。また、化学的機械研磨の範疇に入るとは言い難いが、特開平 2 - 1 5 8 6 8 3 号公報には、水、 α -アルミナ、ペーナイト及び無機酸又は有機酸のアンモニウム塩を含有してなる研磨組成物が開示されている。上記の研磨組成物の多くは、化学的研磨力を高めた結果、高い研磨レートは確保されているものの、研磨面に腐食痕が認められ、また実プロセスにおいては、配線材料が過剰にエッチングされて凹む現象、いわゆるディッシングが生じやすいという欠点がある。一方、特開平 7 - 2 3 3 4 8 5 号公報及び特開平 8 - 8 3 7 8 0 号公報に開示されている研磨組成物は、腐食痕やディッシングの問題は小さくなっているが、これら公報の実施例に記載され

10

20

30

40

50

ている研磨レートは高々 2 2 0 n m / 分であり、しかもこの場合には pH を 1 0 . 5 と高い値に調整する必要がある。これら公報に記載される中性の研磨組成物の研磨レートは、例えば、7 7 n m / 分と低い値である。また、特開平 7 - 2 3 3 4 8 5 号公報には、アミド硫酸と過酸化水素を添加した系において 9 5 0 n m / 分という極めて高い研磨レートを達成できることが記載されているが、エッチング速度が 5 0 n m / 分とかなり大きな値であるため、このような場合には、腐食痕やディッシングの問題は完全には解決されない。また、特開平 2 - 1 5 8 6 8 3 号公報に開示される研磨組成物は、本質的には機械的研磨組成物である。すなわち、1, 1 0 0 ° C 以上の温度で焼成した機械的研磨力の強い α -アルミナを必要とするものである。添加する無機酸又は有機酸のアンモニウム塩は、 α -アルミナ及びペーナイトゾルを含む系において、粒子の分散性を制御する目的で添加されるものであり、このように機械的研磨力の強い研磨組成物においては、被研磨物への化学的作用は皆無に等しい。したがって、本発明の目的とするような高精度面を達成するためには甚だ不十分なものである。従来の化学的機械研磨用研磨組成物の多くは、酸性又はアルカリ性を示すものであったが、装置材料の腐食、作業者の取り扱いやすさ、廃液処理などの観点からは、中性を示す研磨組成物が望まれていた。さらに、従来の化学的機械研磨用研磨組成物は、半導体装置特性を劣化させる金属成分を使用するもの、特殊で高価な化学試薬を使用するもの、人体に対して有害な物質を主成分とするものなどが多く、これらの問題のない研磨組成物が切望されていた。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高精度面を達成するための化学的機械研磨、特に半導体装置製造における配線層形成のための化学的機械研磨において、高い研磨レートを示し、絶縁膜との選択比が高く、腐食痕やディッシングが少なく、中性を示し、半導体装置特性を劣化させる金属成分を含有せず、特殊で高価な化学試薬が不要で、かつ人体に対して有害な物質を主成分としない化学的機械研磨用研磨組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、カルボン酸、酸化剤及び水を含有し、さらに適量のアルカリを添加することにより pH を 5 ~ 9 に調整された化学的機械研磨用研磨組成物が、高精度面を達成するための化学的機械研磨、特に半導体装置製造における配線層形成のための化学的機械研磨において、高い研磨レートを示し、絶縁膜との選択比が高く、腐食痕やディッシングが少ない研磨を可能とすることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1) カルボン酸、酸化剤及び水を含有し、アルカリにより pH が

5 ~ 9 に調整されてなることを特徴とする化学的機械研磨用研磨組成物、(2) アルカリが、アンモニアである第(1)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、(3) カルボン酸が、りんご酸、ニコチン酸、グルコン酸、クエン酸及び酒石酸から選ばれる 1 種以上のカルボン酸又はカルボン酸の組合せである第(1)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、(4) 酸化剤が、過酸化水素である第(1)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、(5) 化学的機械研磨用研磨組成物に、さらに磷酸を含有せしめてなる第(1)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、

(6) 化学的機械研磨用研磨組成物に、さらに研磨材粒子を含有せしめてなる第(1)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、及び、(7) 研磨材粒子が、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化チタン及び酸化ジルコニウムから選ばれる 1 種以上の研磨材粒子又は研磨材粒子の組合せである第(6)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、(8) pH が、6 ~ 8 に調整されてなる第(1)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、(9) カルボン酸の分子量が、1 0 0 ~ 3 0 0 である第(1)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、(1 0) 化学的機械研磨用研磨組成物 1 0 0 重量部に対し、カルボン酸の含有量が 0 . 1 ~ 5 重量部である第(1)項、第(3)項又は第(9)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、(1 1) 化学的機械研磨用研磨組成物 1 0 0 重量部に対し、酸化剤の含有量が 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部である第(1)項又は第(4)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、(1 2) 化学的機械研磨用研磨組成物 1 0 0 重量部に対し、磷酸の含有量が 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 1 重量部である第(5)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、及び、(1 3) 化学的機械研磨用研磨組成物 1 0 0 重量部に対し、研磨材粒子の含有量が 1 ~ 2 0 重量部である第(6)項又は第(7)項記載の化学的機械研磨用研磨組成物、を挙げることができる。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】本発明の化学的機械研磨用研磨組成物は、カルボン酸、酸化剤及び水を含有し、アルカリにより pH が 5 ~ 9 に調整されてなるものである。本発明の研磨組成物において、カルボン酸の分子量は、1 0 0 ~ 3 0 0 であることが好ましい。カルボン酸の分子量が 1 0 0 未満であると、研磨レートが小さくなり、腐食痕が発生するおそれがある。カルボン酸の分子量が 3 0 0 を超えると、カルボン酸が水へ溶解しにくく、研磨レートを向上させ腐食痕の発生を抑えるという好ましい効果を得られなくなるおそれがある。また、研磨材粒子を使用する場合には、粒子の分散状態に悪影響を与えるおそれがある。分子量が 1 0 0 ~ 3 0 0 のカルボン酸の中で、りんご酸、ニコチン酸、グルコン酸、クエン酸及び酒石酸が、研磨レートを大きくし、腐食痕の発生を防止する点で特に好ましい。また、これらのカルボン酸は、

いずれも半導体装置特性に有害な金属成分を含有せず、安価で入手しやすく、食品添加物として広く使用されており、人体に対しても安全無害であるという好ましい特徴を併せもつ。本発明の研磨組成物において、カルボン酸の含有量は、研磨組成物 1 0 0 重量部に対し、0.1 ~ 5 重量部であることが好ましく、0.4 ~ 3 重量部であることがより好ましい。カルボン酸の含有量が、研磨組成物 1 0 0 重量部に対し 0.1 重量部未満であると、研磨レートが十分に向上しないおそれがある。カルボン酸の含有量が、研磨組成物 1 0 0 重量部に対し 5 重量部を超えると、研磨面に腐食痕が発生する傾向が強くなるおそれがある。本発明組成物において、カルボン酸は 1 種を単独で使うことができ、2 種以上を組み合わせることができる。

【0006】本発明の研磨組成物は、酸化剤を含有する。酸化剤は、化学的機械研磨において、金属の酸化反応を促進し、研磨レートを高める作用効果を有する。使用する酸化剤は水溶性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、過酸化水素、過マンガン酸カリウムなどの過マンガン酸化合物、クロム酸ナトリウムなどのクロム酸化合物、硝酸などの硝酸化合物、ペルオキソ二硫酸などのペルオキソ酸化合物、過塩素酸などのオキソ酸化合物、フェリシアン化カリウムなどの遷移金属塩、過酢酸、ニトロベンゼンなどの有機系酸化剤などを挙げることができる。これらの中で、過酸化水素は、金属分を含有せず、反応の際に生ずる副生成物や分解物が無害であり、半導体産業においても洗浄用薬液などとして使用実績があるため、特に好ましい。本発明の研磨組成物において、酸化剤の含有量は、研磨組成物 1 0 0 重量部に対し、0.01 ~ 1 0 重量部であることが好ましい。酸化剤の含有量が、研磨組成物 1 0 0 重量部に対し 0.01 重量部未満であると、研磨力を高める有効な作用が現れにくく、研磨レートが向上しないおそれがある。酸化剤の含有量が、研磨組成物 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部を超えると、酸化剤の含有量の増加に見合った研磨レートの向上は認められず、経済的ではない。本発明の研磨組成物において、酸化剤として過酸化水素を使用する場合は、貯蔵中における過酸化水素の分解による組成変動を防止するために、所定の濃度の過酸化水素水と、過酸化水素を添加することにより所定の研磨組成物となるような組成物を別個に調製し、使用直前に両者を混合して化学的機械研磨を行うことが好ましい。

【0007】本発明の研磨組成物は、アルカリにより pH を 5 ~ 9 に、より好ましくは pH を 6 ~ 8 に調整する。研磨組成物の pH を 5 ~ 9 に調整することにより、配線材料の活性溶解を抑え、腐食痕の発生を避けて、しかも高い研磨レートを得ることができる。研磨組成物の pH を 6 ~ 8 に調整することにより、腐食痕の発生が一層少なくなり、装置材料の腐食のおそれがなく、作業者の取り扱いと廃液処理が容易になる。アルカリによる pH 調整方法に

は特に制限はなく、例えば、アルカリを組成物に直接添加することができ、あるいは、添加すべきアルカリの一部又は全部をカルボン酸又はリン酸のアルカリ塩として添加することができる。使用するアルカリには特に制限はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、水酸化物カルシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、アミンなどを挙げることができる。これらの中で、アンモニアは、半導体装置特性を劣化させるアルカリ金属を含まず、半導体産業でも洗浄用薬液などとして使用実績があるため特に好ましい。アンモニアは、アルカリ性領域においては揮発性が高いため、組成の変動が起こりやすく、刺激臭を発するという欠点を有するが、本発明の研磨組成物は中性領域にあるため、アンモニアはアンモニウムイオンとして安定に水中に存在し、このような不都合を生じない。本発明の研磨組成物は、リン酸を含有せしめることができる。微量のリン酸の存在により、腐食痕を発生させることなく、研磨レートが向上し、好ましい研磨性能が得られる。リン酸は、化学的機械研磨が進行する過程において、化学反応に対して触媒的な作用を有するものと考えられる。本発明の研磨組成物において、リン酸の含有量は、研磨組成物 1 0 0 重量部に対し、0.0005 ~ 0.1 重量部であることが好ましく、0.001 ~ 0.01 重量部であることがより好ましい。リン酸の含有量が研磨組成物 1 0 0 重量部に対し 0.0005 重量部未満であると、研磨レートの向上効果は顕著には現れない。リン酸の含有量が研磨組成物 1 0 0 重量部に対し 0.1 重量部を超えると、化学的機械研磨において活性溶解が支配的となり、研磨面に腐食痕が発生する傾向が強くなるおそれがある。

【0008】本発明の研磨組成物は、配線材料の化学的機械研磨において、研磨時の加工圧力及び定盤回転数を適度に大きくすることにより、研磨材粒子を含有することなく、研磨パッドとの摺動のみで必要な研磨レートを達成することが可能である。しかし、さらに大きい研磨レートを得るためには、研磨材粒子を含有せしめることが好ましい。研磨材粒子の含有量は、研磨組成物 1 0 0 重量部に対し、1 ~ 2 0 重量部であることが好ましい。研磨材粒子の含有量が研磨組成物 1 0 0 重量部に対し 1 重量部未満であると、機械的研磨力への寄与が小さく、研磨材粒子の効果が顕著に現れないおそれがある。研磨材粒子の含有量が研磨組成物 1 0 0 重量部に対し 2 0 重量部を超えると、機械的研磨力は研磨材粒子の量の増加に見合っては増大せず、一般に高価な化学的機械研磨用の研磨材粒子を必要以上に使用することとなり、経済的でない。本発明の研磨組成物において、研磨材粒子としては、一般に化学的機械研磨に使用される、機械的研磨力が小さい、すなわち粒径が小さく軟らかい研磨材粒子を好適に使うことができる。また、半導体装置特性

を劣化させる不純物成分の少ない高純度の研磨材粒子が好ましい。このような研磨材粒子としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化チタン、酸化ジルコニウムなどの研磨材粒子を挙げることができる。本発明の研磨組成物において、研磨材粒子は 1 種を単独で使用するができ、2 種以上を組み合わせ使用することができる。さらに、本発明の研磨組成物においては、本発明の研磨組成物の有する極めて好ましい特徴と損なわない範囲内において、広く一般に研磨組成物に添加される分散剤、緩衝剤、粘度調整剤をはじめとする種々の公知の添加剤を含有せしめることができる。

【0009】高精度面を達成するための化学的機械研磨、特に半導体装置製造における配線層形成のための化学的機械研磨においては、一般に、機械的研磨力の寄与を小さくするため、研磨組成物に大きな化学的研磨力を付与する必要がある。被研磨物が配線材料のように金属の場合は、金属表面で強制的に腐食反応を生ぜしめるための酸化剤の添加が有効である。金属の腐食はすべて表面での造膜反応を経由するとされており、いったん形成された皮膜の溶解度と溶解速度が高ければ活性溶解が進行する。活性溶解が支配的で溶解速度が大きい場合には、局所的な溶解速度が金属組織に依存するため、金属表面に腐食痕が発生し、実プロセスでの配線材料の化学的機械研磨においては、腐食痕とともに、ディッシング現象として現れる。研磨が進行して絶縁膜表面が現れる段階において、配線材料が引き続き溶解するのに対し、絶縁膜は腐食されないためである。すなわち、腐食痕とディッシングは同一の原因により発生するので、腐食痕の発生を評価することにより、実プロセスでのディッシングの発生を評価することができる。本発明の化学的機械研磨用研磨組成物は、カルボン酸、酸化剤及び水を含

【0010】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

実施例 1

超純水、りんご酸（試薬特級、分子量 134）、電子工業用燐酸、電子工業用過酸化水素水及び高純度酸化アルミニウム〔昭和電工（株）〕を原料とした酸化アルミニウム研磨材を所定量混合し、電子工業用アンモニア水を適

量添加することにより中性に調整した。さらに、この混合物を超純水で希釈することにより、最終的な組成が、研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化アルミニウム研磨材 5.3 重量部、りんご酸 1 重量部、過酸化水素 2 重量部、燐酸 0.01 重量部を含有する pH 7.5 の研磨組成物を得た。この研磨組成物の銅に対する研磨性能評価を、以下の方法により行った。

【研磨条件】

ワーク：20mmφ、5mmt 銅（公称純度：3N5）製ベレット×5（110mmφガラス基板に貼付して作製）

パッド：二層タイプの化学的機械研磨用パッド

研磨機：片面ポリシングマシン、定盤径 320mm

定盤回転数：60rpm

加工圧力：220gf/cm²

研磨組成物供給速度：30ml/分

研磨時間：30分

【評価項目】

研磨レート：研磨前後のワーク厚みをマイクロメータで測定

腐食痕：目視及び光学顕微鏡にて観察

研磨レートは、310nm/分と高い値であった。また、研磨面には、腐食痕は全く認められなかった。次に、絶縁膜との選択比を評価するため、同じ研磨組成物を用いてシリコン基板上に形成せしめた熱酸化膜に対する研磨性能評価を以下の方法により行った。

【研磨条件】

ワーク：5"φシリコンウェハ上に形成した熱酸化膜（膜厚約 1.5μm）

パッド：二層タイプの化学的機械研磨用パッド

研磨機：片面ポリシングマシン、定盤径 720mm

定盤回転数：30rpm

加工圧力：220gf/cm²

研磨組成物供給速度：100ml/分

研磨時間：5分

【評価項目】

研磨レート：研磨前後の酸化膜厚みをエリブソメータで測定

研磨レートは、5nm/分と極めて低い値であった。したがって、絶縁膜との選択比は、60を超える極めて大きい値となる。次に、超純水 100 重量部と高純度酸化アルミニウム〔昭和電工（株）〕を原料とした酸化アルミニウム研磨材 5.3 重量部を混合して機械的研磨力のみを有する研磨組成物を調製し、同様の方法で熱酸化膜に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 5nm/分であった。この結果から、本発明の研磨組成物は、研磨組成物の機械的研磨力のみが、絶縁膜の研磨レートに寄与していると判断できる。

実施例 2

実施例 1 と同様にして、研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化アルミニウム研磨材 5.3 重量部、りんご酸

5重量部、過酸化水素2重量部、燐酸0.01重量部を含有するpH7.5の研磨組成物を得た。実施例1と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは730nm/分であった。また、研磨面の腐食痕は、極僅かであった。

実施例3

実施例1と同様にして、研磨組成物105.3重量部に対し、酸化アルミニウム研磨材5.3重量部、りんご酸0.5重量部、過酸化水素2重量部、燐酸0.01重量部を含有するpH7.5の研磨組成物を得た。実施例1と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは150nm/分であった。また、研磨面に、腐

第1表

	りんご酸 (重量部)	燐酸 (重量部)	過酸化水素 (重量部)	研磨レート (nm/分)	腐食痕
実施例1	1	0.01	2	310	無し
実施例2	5	0.01	2	730	極僅か
実施例3	0.5	0.01	2	150	無し
実施例4	1	0	2	210	無し

【0012】実施例1～4の本発明の研磨組成物において、りんご酸の含有量が増すにつれ研磨レートは大きくなり、りんご酸の含有量が同一の場合は、燐酸を含有しない組成物より燐酸を含有する組成物の方が研磨レートが大きいので、りんご酸及び燐酸の含有量を選定することにより、所望の研磨レートを有する研磨組成物を調製することができる。研磨レートの最も大きい実施例2において腐食痕が極僅かに認められたほかは、腐食痕は全く認められず、本発明の化学的機械研磨用研磨組成物が、研磨レートが大きいにもかかわらず、高精度面を達成し得ることが分かる。

実施例5

実施例1と同様にして、研磨組成物105.3重量部に対し、酸化アルミニウム研磨材5.3重量部、ニコチン酸1重量部、過酸化水素0.2重量部、燐酸0.001重量部を含有するpH7.5の研磨組成物を得た。実施例1と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは500nm/分であった。また、研磨面に、腐食痕は全く認められなかった。

実施例6

実施例1と同様にして、研磨組成物105.3重量部に対し、酸化アルミニウム研磨材5.3重量部、グルコン酸2重量部、過酸化水素0.2重量部、燐酸0.001重量部を含有するpH7.5の研磨組成物を得た。実施例1と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは310nm/分であった。また、研磨面に、腐食痕は全く認められなかった。

実施例7

実施例1と同様にして、研磨組成物105.3重量部に

食痕は全く認められなかった。

実施例4

実施例1と同様にして、研磨組成物105.3重量部に対し、酸化アルミニウム研磨材5.3重量部、りんご酸1重量部、過酸化水素2重量部を含有するpH7.5の研磨組成物を得た。実施例1と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは210nm/分であった。また、研磨面に、腐食痕は全く認められなかった。実施例1～4の結果を第1表に示す。

【0011】

【表1】

対し、酸化アルミニウム研磨材5.3重量部、クエン酸2重量部、過酸化水素0.2重量部、燐酸0.01重量部を含有するpH7.5の研磨組成物を得た。実施例1と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは450nm/分であった。また、研磨面の腐食痕は、極僅かであった。

実施例8

実施例1と同様にして、研磨組成物105.3重量部に対し、酸化アルミニウム研磨材5.3重量部、酒石酸1重量部、過酸化水素0.2重量部、燐酸0.001重量部を含有するpH7.5の研磨組成物を得た。実施例1と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは450nm/分であった。また、研磨面の腐食痕は、極僅かであった。

実施例9

実施例1と同様にして、研磨組成物105.3重量部に対し、酸化アルミニウム研磨材5.3重量部、乳酸1重量部、過酸化水素0.2重量部、燐酸0.01重量部を含有するpH7.5の研磨組成物を得た。実施例1と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは500nm/分であった。また、研磨面の腐食痕は少なかった。

実施例10

実施例1と同様にして、研磨組成物105.3重量部に対し、酸化アルミニウム研磨材5.3重量部、酢酸1重量部、過酸化水素0.2重量部、燐酸0.001重量部を含有するpH7.5の研磨組成物を得た。実施例1と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは110nm/分であった。また、研磨面の腐食痕

は少なかった。

実施例 11

実施例 1 と同様にして、研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化アルミニウム研磨材 5.3 重量部、蔞酸 1 重量部、過酸化水素 0.2 重量部、燐酸 0.001 重量部を含有する pH 7.5 の研磨組成物を得た。実施例 1 と同様

第 2 表

	カルボン酸			燐酸 (重量部)	研磨レート (nm/分)	腐食痕
	種類	分子量	含有量(重量部)			
実施例 5	ニコチン酸	123	1	0.001	500	無し
実施例 6	グルコン酸	196	2	0.001	310	無し
実施例 7	クエン酸	192	2	0.01	450	極僅か
実施例 8	酒石酸	150	1	0.001	450	極僅か
実施例 9	乳酸	90	1	0.01	500	少ない
実施例 10	酢酸	60	1	0.001	110	少ない
実施例 11	蔞酸	90	1	0.001	130	少ない

【0014】実施例 5～11 の本発明の研磨組成物において、カルボン酸及び燐酸の含有量が同じ場合、分子量が 100 未満のカルボン酸を含有する研磨組成物よりも、分子量が 100 以上のカルボン酸を含有する研磨組成物の方が、研磨レートが大きく、腐食痕の状態も良好であることが分かる。

実施例 12

実施例 1 と同様にして、研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化シリコン研磨材 5.3 重量部、りんご酸 1 重量部、過酸化水素 2 重量部、燐酸 0.01 重量部を含有する pH 7.5 の研磨組成物を得た。実施例 1 と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 290 nm/分であった。また、研磨面に、腐食痕は全く認められなかった。

実施例 13

実施例 1 と同様にして、研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化チタン研磨材 5.3 重量部、りんご酸 1 重量部、過酸化水素 2 重量部、燐酸 0.01 重量部を含有する pH 7.5 の研磨組成物を得た。実施例 1 と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 510 nm/分であった。また、研磨面に、腐食痕は全く認められなかった。

実施例 14

実施例 1 と同様にして、研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化ジルコニウム研磨材 5.3 重量部、りんご酸 1 重量部、過酸化水素 2 重量部、燐酸 0.01 重量部を含有する pH 7.5 の研磨組成物を得た。実施例 1 と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 470 nm/分であった。また、研磨面に、腐食痕は全く認められなかった。実施例 12～14 の結果を第 3 表に示す。

にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 130 nm/分であった。また、研磨面の腐食痕は少なかった。実施例 5～11 の結果を第 2 表に示す。

【0013】

【表 2】

20 【0015】

【表 3】

第 3 表

	研磨材	研磨レート (nm/分)	腐食痕
実施例 12	酸化シリコン	290	無し
実施例 13	酸化チタン	510	無し
実施例 14	酸化ジルコニウム	470	無し

30

【0016】実施例 12～14 の結果から、酸化アルミニウムに代えて、研磨材を酸化シリコン、酸化チタン又は酸化ジルコニウムとした本発明の研磨組成物も、研磨レートが大きいのにもかかわらず、高精度面を達成し得ることが分かる。

実施例 15

実施例 1 と全く同じ研磨組成物を調製し、実施例 1 の銅のワークに代えて、20mmφ、5mmt アルミニウム製ペレット×5（110mmφ ガラス基板に貼付して作製）のワークを用い、実施例 1 と同様な方法でアルミニウムに対する研磨性能評価を行った。研磨レートは 250 nm/分と高い値であり、研磨面に発生した腐食痕は極僅かであった。

比較例 1

研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化アルミニウム研磨材 5.3 重量部、過酸化水素 0.2 重量部を含有し、硝酸により pH が 3.2 に調整された研磨組成物を調製した。この研磨組成物を用いて、実施例 1 と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 160 nm/分であり、研磨面に腐食痕が認められた。

比較例 2

50 研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化アルミニウム

研磨材 5.3 重量部、硝酸アンモニウム 1 重量部を含有し、アンモニアにより pH が 7.0 に調整された研磨組成物を調製した。この研磨組成物を用いて、実施例 1 と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 60 nm/分であり、研磨面に腐食痕が認められた。

比較例 3

研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化アルミニウム 10 研磨材 5.3 重量部、硝酸アンモニウム 1 重量部、過酸化水素 0.2 重量部を含有し、アンモニアにより pH が 7.0 に調整された研磨組成物を調製した。この研磨組成物を用いて、実施例 1 と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 90 nm/分であり、研磨面に腐食痕が認められた。

比較例 4

研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化アルミニウム 20 研磨材 5.3 重量部、過硫酸アンモニウム 1 重量部を含有し、pH が 7.8 である研磨組成物を調製した。この研磨組成物を用いて、実施例 1 と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 290 nm/分であり、研磨面に特に激しい腐食痕が認められた。

比較例 5

研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化アルミニウム 研磨材 5.3 重量部、アミノ酢酸 0.1 重量部、過酸化水素 5 重量部を含有し、pH が 5.8 である研磨組成物を調製した。この研磨組成物を用いて、実施例 1 と同様にし

第 4 表

	過酸化水素 (重量部)	その他の成分 (重量部)	pH調整剤	pH	研磨レート (nm/分)	腐食痕
比較例 1	0.2	—	硝酸	3.2	160	有り
比較例 2	—	硝酸アンモニウム 1	アンモニア	7.0	60	有り
比較例 3	0.2	硝酸アンモニウム 1	アンモニア	7.0	90	有り
比較例 4	—	過硫酸アンモニウム 1	—	7.8	290	激しい
比較例 5	5	アミノ酢酸 0.1	—	5.8	30	無し
比較例 6	1	アミノ酢酸 1	—	5.9	380	有り
比較例 7	—	酢酸 1	アンモニア	7.0	30	無し
比較例 8	2	りんご酸 1 磷酸 0.01	—	2.5	640	有り

【0018】比較例 1～7 の従来の化学的機械研磨用 40 研磨組成物及び比較例 8 のアルカリによる pH 調整を行わなかった研磨組成物のうち、研磨面に腐食痕が認められない比較例 5 及び比較例 7 の研磨組成物は、研磨レートが非常に小さい。また、研磨レートの比較的大きい比較例 1、比較例 5、比較例 6 及び比較例 8 の研磨組成物は、いずれも研磨面に腐食痕が認められる。さらに、比較例 2 及び比較例 3 の研磨組成物は、研磨レートが小さいにもかかわらず、研磨面に腐食痕が認められる。

て銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 30 nm/分であり、研磨面に腐食痕は認められなかった。

比較例 6

研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化アルミニウム 研磨材 5.3 重量部、アミノ酢酸 1 重量部、過酸化水素 1 重量部を含有し、pH が 5.9 である研磨組成物を調製した。この研磨組成物を用いて、実施例 1 と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 380 nm/分であり、研磨面に腐食痕が認められた。

比較例 7

研磨組成物 105.3 重量部に対し、酸化アルミニウム 研磨材 5.3 重量部、酢酸 1 重量部を含有し、アンモニアにより pH 7.0 に調整された研磨組成物を調製した。この研磨組成物を用いて、実施例 1 と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 30 nm/分であり、研磨面に腐食痕は認められなかった。

比較例 8

アンモニア水で pH 調整を行わなかった以外は、実施例 1 と全く同じ研磨組成物を調製した。研磨組成物の pH は 2.5 であった。この研磨組成物を用いて、実施例 1 と同様にして銅に対する研磨性能評価を行ったところ、研磨レートは 640 nm/分であり、研磨面に腐食痕が認められた。比較例 1～8 の結果を第 4 表に示す。

【0017】

【表 4】

【0019】

【発明の効果】本発明の化学的機械研磨用研磨組成物は、高い研磨レートを示し、絶縁膜との選択比が高く、腐食痕やディッシングが少なく、中性を示し、半導体装置特性を劣化させる金属成分を必要とせず、特殊で高価な化学試薬が不要で、人体に対して有害な物質を主成分としないため、高精度面を達成するための化学的機械研磨、特に半導体装置製造における配線層形成のための化学的機械研磨用途に好適に使用することができる。